

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-228629
(43)Date of publication of application : 24.08.1999

(51)Int.Cl. C08F 10/06
C08J 9/04
C08L 23/10
// C08F 4/654

(21)Application number : 10-341665 (71)Applicant : SUMITOMO CHEM CO LTD
(22)Date of filing : 01.12.1998 (72)Inventor : NOZAWA HIROSHI
WAKAMATSU WAKE
NAGAMATSU TATSUHIRO

(30)Priority
Priority number : 09341279 Priority date : 11.12.1997 Priority country : JP

(54) PROPYLENIC POLYMER, ITS PRODUCTION AND FOAMED MOLDED PRODUCT OBTAINED THEREFROM

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a propylenic polymer having a melt strength, an elongation characteristic and a flowing property in an excellent balance, and to provide a foamed molded product.

SOLUTION: This propylenic polymer comprises a propylenic polymer obtained by continuously producing (A) a crystalline propylenic polymer component and (B) a crystalline propylenic polymer component. Therein, the amount of the component A in the propylenic polymer is 0.05-25 wt.%, and the whole propylene polymer has an intrinsic viscosity of <3 dl/g and a Mw/Mn ratio of <10. The crystalline propylenic polymer component A is obtained by polymerizing monomers containing propylene as a main component in the first stage and has an intrinsic viscosity of ≥5 dl/g. The crystalline propylenic polymer component B is obtained by polymerizing monomers containing propylene as a main component in the second and subsequent stages and has an intrinsic viscosity of <3 dl/g. The foamed molded product is obtained from the propylenic polymer.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 06.11.2000

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3378517

[Date of registration] 06.12.2002

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平11-228629

(43)公開日 平成11年(1999)8月24日

(51)Int.Cl.⁶
C 0 8 F 10/06
C 0 8 J 9/04
C 0 8 L 23/10
// C 0 8 F 4/654
(C 0 8 L 23/10

識別記号
1 0 1

F I
C 0 8 F 10/06
C 0 8 J 9/04
C 0 8 L 23/10
C 0 8 F 4/654

審査請求 未請求 請求項の数13 O.L (全10頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願平10-341665

(22)出願日 平成10年(1998)12月1日

(31)優先権主張番号 特願平9-341279

(32)優先日 平9(1997)12月11日

(33)優先権主張国 日本 (JP)

(71)出願人 000002093

住友化学工業株式会社
大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号

(72)発明者 野澤 博

千葉県市原市姉崎海岸5の1 住友化学工
業株式会社内

(72)発明者 若松 和氣

千葉県市原市姉崎海岸5の1 住友化学工
業株式会社内

(72)発明者 永松 龍弘

千葉県市原市姉崎海岸5の1 住友化学工
業株式会社内会社内

(74)代理人 弁理士 久保山 隆 (外1名)

(54)【発明の名称】 プロピレン系重合体、その製造方法およびそれから得られる発泡成形体

(57)【要約】

【課題】溶融強度、伸び特性および流動性のバランスが
優れてたプロピレン系重合体及その発泡成形体を提供す
る。

【解決手段】第一段階でプロピレンを主成分とするモ
ノマーを重合して極限粘度が5 d l / g 以上の結晶性ブ
ロピレン系重合体成分(A)を製造し、第二段階以降で
プロピレンを主成分とするモノマーを重合して極限粘度
が3 d l / g 未満の結晶性プロピレン系重合体成分

(B)を連続的に製造して得られるプロピレン系重合体
からなり、かつ該プロピレン系重合体中の成分(A)の
割合が0.05重量%以上2.5重量%未満、該プロピレ
ン系重合体全体の極限粘度が3 d l / g 未満、M_w/M
nが1.0未満であることを特徴とするプロピレン系重合
体、およびそれから得られる発泡成形体。

【特許請求の範囲】

【請求項1】第一段階でプロピレンを主成分とするモノマーを重合して極限粘度が 5 d l/g 以上の結晶性プロピレン系重合体成分(A)を製造し、第二段階以降でプロピレンを主成分とするモノマーを重合して極限粘度が 3 d l/g 未満の結晶性プロピレン系重合体成分(B)を連続的に製造して得られるプロピレン系重合体からなり、かつ該プロピレン系重合体中の成分(A)の割合が0.05重量%以上2.5重量%未満、該プロピレン系重合体全体の極限粘度が 3 d l/g 未満、 M_w/M_n が1.0未満であることを特徴とするプロピレン系重合体。

【請求項2】成分(A)の極限粘度とプロピレン系重合体中の成分(A)の含有量とが式(1)を満たすことを特徴とする請求項1記載のプロピレン系重合体。(式1)成分(A)の含有量(重量%) $\geq 400 \times EXP(-0.6 \times \text{成分(A)の極限粘度(d l/g)})$

【請求項3】プロピレン系重合体が、Ti、Mg、ハロゲンを必須成分とする触媒を用いて重合され、かつ成分(A)重合時の重合速度が触媒 1 g 、1時間あたり 200 g 以上、成分(B)重合時の重合速度が触媒 1 g 、1時間あたり成分(A)の重合速度の2倍以上であることを特徴とする請求項1または2に記載のプロピレン系重合体。

【請求項4】成分(A)および成分(B)がそれぞれ、プロピレンの単独重合体、プロピレンと10重量%以下のエチレンとのランダム共重合体、プロピレンと30重量%以下の炭素数4以上12以下の α -オレフィンとのランダム共重合体、プロピレンと10重量%以下のエチレンと30重量%以下の炭素数4以上12以下の α -オレフィンとの3元ランダム共重合体から選ばれた結晶性プロピレン系重合体成分であることを特徴とする請求項1~3のいずれかに記載のプロピレン系重合体。

【請求項5】 α -オレフィンが1-ブテンであることを特徴とする請求項4記載のプロピレン系重合体。

【請求項6】成分(A)の極限粘度が 7 d l/g 以上であることを特徴とする、請求項1~5のいずれかに記載のプロピレン系重合体。

【請求項7】成分(A)がコモノマーとしてエチレンを1重量%以上10重量%以下の割合で含むことを特徴とする、請求項1~6のいずれかに記載のプロピレン系重合体。

【請求項8】重合体全体の極限粘度が 2 d l/g 未満であることを特徴とする、請求項1~7のいずれかに記載のプロピレン系重合体。

【請求項9】請求項1~8のいずれかに記載のプロピレン系重合体から得られてなることを特徴とする発泡成形体。

【請求項10】Ti、Mg、ハロゲンを必須成分とする触媒を用いて、第一段階でプロピレンを主成分とするモノマーを重合して極限粘度が 5 d l/g 以上の結晶性プロピレン系重合体成分(A)を製造し、第二段階以降でプロピレンを主成分とするモノマーを重合して極限粘度が 3 d l/g 未満の結晶性プロピレン系重合体成分(B)を連続的に製造するプロピレン系重合体の製造方法であって、成分(A)重合時の重合速度が触媒 1 g 、1時間あたり 2000 g 以上、成分(B)重合時の重合速度が触媒 1 g 、1時間あたり成分(A)の重合速度の2倍以上であり、かつ得られたプロピレン系重合体中の成分(A)の割合が0.05重量%以上2.5重量%未満、該プロピレン系重合体全体の極限粘度が 3 d l/g 未満、 M_w/M_n が1.0未満であることを特徴とするプロピレン系重合体の製造方法。

【請求項11】請求項1記載のプロピレン系重合体、および単段の重合で得られた極限粘度 3 d l/g 未満の結晶性プロピレン系重合体(C)からなるプロピレン系重合体組成物であって、組成物全体の極限粘度が 3 d l/g 未満、 M_w/M_n が1.0未満、かつ組成物中の成分(A)の割合が0.05重量%以上2.0重量%未満であることを特徴とするプロピレン系重合体組成物。

【請求項12】極限粘度が 2 d l/g 未満であることを特徴とする、請求項11に記載のプロピレン系重合体組成物。

【請求項13】請求項11または12に記載のプロピレン系重合体組成物から得られてなることを特徴とする発泡成形体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、溶融強度、伸び特性および流動性のバランスが優れているプロピレン系重合体、及びその発泡成形体に関するものである。

【0002】

【従来の技術】従来、第一段階で、特定の結晶性プロピレン系重合体成分を製造し、第二段階以降で、特定の結晶性プロピレン系重合体成分を連続的に製造してなる、プロピレン系重合体は公知である。例えば、特開昭55-123637号公報には、二段階以上の重合で極限粘度 4.0 d l/g 以下の重合体成分 $60\sim99.5$ 重量%とその2倍以上の極限粘度を持つ重合体成分 $0.5\sim4.0$ 重量%とからなり、かつ重合体全体の極限粘度が 2.0 d l/g を超えるプロピレン系重合体からなるポリプロピレンシートが開示されている。また、特開昭59-172507号公報には、第一段階で極限粘度が $1.8\sim10 \text{ d l/g}$ の結晶性プロピレン系重合体を $35\sim65$ 重量%製造し、第二段階以降で極限粘度が $0.6\sim1.2 \text{ d l/g}$ の結晶性プロピレン系重合体を連続的に製造してなる、加工性・機械的特性に優れているとされるプロピレン系重合体が開示されている。また、特開平5-239149号公報には、例えば、第一段階で、極限粘度が 4.3 d l/g の結晶性プロピレン系重合体を8重量%製造し、第二段階以降で極限粘度が1.

18 d1/gの結晶性プロピレン系重合体を連続的に製造してなる、流動性・のびに優れているとされるプロピレン系重合体が開示されている。また、特開平6-93034号公報には、第一段階で極限粘度が2.6 d1/g以上の結晶性プロピレン系重合体を10~60重量%製造し、第二段階以降で極限粘度が1.2以下の結晶性プロピレン系重合体を連続的に製造してなり、Mw/Mn > 20であり、機械的特性に優れているとされるプロピレン系重合体が開示されている。

【0003】さらに、欧州公開特許EP736552には、大きなMw/Mnを持ち、曲げ弾性率の高いポリプロピレンが開示されている。国際公開WO94/26794号公報には、分子量分布が広く溶融強度に優れるポリプロピレンが開示されている。しかし、溶融強度、伸び特性および流動性のすべてにおいて優れている重合体はこれらの開示中には見出されていない。プロピレン系重合体の押出成形、発泡成形、射出成形などでは流動性が重要である。一般的に流動性が大きい樹脂は溶融強度、伸び特性に劣る傾向にあり、これらのすべてにおいて優れた特性を持ち、しかも効率よく製造されるプロピレン系重合体が切望されている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、溶融強度、伸び特性および流動性のバランスが優れ、かつ効率よく製造されるプロピレン系重合体、及び得られたプロピレン系重合体からなる発泡成形体を提供することにある。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、鋭意検討の結果、第一段階および第二段階以降で製造される各結晶性プロピレン系重合体成分の極限粘度および含有率、さらには最終的に得られるプロピレン系重合体の極限粘度ならびにMw/Mnを特定の範囲に制御することにより、上記の目的を達成できることを見い出し、本発明に到達した。

【0006】すなわち、本発明は、まず、第一段階でプロピレンを主成分とするモノマーを重合して極限粘度が5 d1/g以上の結晶性プロピレン系重合体成分(A)を製造し、第二段階以降でプロピレンを主成分とするモノマーを重合して極限粘度が3 d1/g未満の結晶性プロピレン系重合体成分(B)を連続的に製造して得られるプロピレン系重合体からなり、かつ該プロピレン系重合体中の成分(A)の割合が0.05重量%以上2.5重量%未満、該プロピレン系重合体全体の極限粘度が3 d1/g未満、Mw/Mnが10未満であるプロピレン系重合体およびその製造方法に係るものである。更に、本発明は、かかるプロピレン系重合体から得られてなる発泡成形体に係るものである。以下、本発明についてより具体的に説明する。なお、本文中、単に「成分(A)」とは結晶性プロピレン系重合体成分(A)を指し、単に

「成分(B)」とは結晶性プロピレン系重合体成分(B)を指す。

【0007】

【発明の実施の形態】本発明のプロピレン系重合体は、成分(A)と成分(B)とから構成される。ここに、成分(A)は、アイソタクチックプロピレン系重合体が好ましく用いられる、中でもプロピレンの単独重合体、またはプロピレンと、結晶性を失わない程度のエチレン、炭素数4-12のα-オレフィン等との共重合体が特に好ましい。α-オレフィンとしては、例えば、1-ブテン、4-メチルベンゼン-1、1-オクテン、1-ヘキセン等が挙げられる。共重合は、柔軟性・透明性などを制御する目的で行われ、プロピレン以外のモノマーの含量としては、エチレンの場合は10重量%以下、該α-オレフィンの場合は30重量%以下が好ましい。これらのうち、プロピレンの単独重合体、プロピレンと10重量%以下のエチレンとのランダム共重合体、プロピレンと30重量%以下の炭素数4-12のα-オレフィンとのランダム共重合体、またはプロピレンと10重量%以下のエチレンと30重量%以下の炭素数4-12のα-オレフィンとの3元ランダム共重合体から選ばれた結晶性プロピレン系共重合体成分がより好適に使用され、さらに好ましいα-オレフィンとしては1-ブテンがあげられる。柔軟性、透明性に関して特に好ましい成分(A)としてはエチレンを1重量%以上10重量%以下含む共重合体である。

【0008】成分(A)の極限粘度は5 d1/g以上でなくてはならない。好ましくは6 d1/g以上、さらに好ましくは7 d1/g以上である。5 d1/g未満であると、プロピレン系重合体は溶融強度に劣り、本発明の目的は達成されない。

【0009】成分(A)のプロピレン系重合体全体に占める割合は0.05重量%以上2.5重量%未満でなくてはならない。好ましくは0.3重量%以上2.0重量%未満である。0.05重量%未満であると溶融強度に劣る。また成分(A)の量が2.5重量%以上であると流動性が著しく低下するのみならず、伸び特性に劣ることになり、本発明の目的は達成されない。

【0010】溶融強度の面から成分(A)の量は、以下の(式1)を満足するものが特に好ましい。成分(A)の量がこの式1を満足する場合、溶融強度の改良効果が大きい。ここで、EXP(X)はe^xを表し、eは自然対数の底である。

(式1) 成分(A)の含有量(重量%) $\geq 400 \times EXP(-0.6 \times \text{成分(A)の極限粘度}(d1/g))$
特に流動性を重視する場合は、溶融強度の要求(例えば(式1)があげられる)を満たす限り成分(A)の量は少ない方が好ましい。

【0011】本発明における成分(B)は、成分(A)の製造以降で連続的に製造して得られるプロピレン系重

合体でなくてはならない。すなわち、チーグラー・ナッタ系触媒に代表される立体規則性オレフィン重合触媒存在下にプロピレンを主体とするモノマーを重合して成分(A)を製造し、引き続き該触媒および該重合体存在下にプロピレンを主体とするモノマーを重合して成分(B)を製造することが必要で、単なる極限粘度が5 d₁/g以上の結晶性プロピレン系重合体と極限粘度が3 d₁/g未満のプロピレン系重合体のブレンドでは、溶融強度の改良効果が発現しないか不十分である。

【0012】具体的な重合体の製造方法としては、同一の重合槽にて成分(A)を重合した後、引き続いて成分(B)を重合する回分式重合法、または少なくとも2槽からなる重合槽を直列に配置し、成分(A)の重合後生成物を次の重合槽に移し、ついでその重合槽で成分(B)を重合する重合法などがあげられる。

【0013】成分(B)の極限粘度は3 d₁/g未満でなくてはならない。好ましくは2 d₁/g未満である。3 d₁/g以上であると重合体全体の極限粘度が大きくなり過ぎるので、流動性に劣り、加工上問題がある。また仮に他の成分の添加で系全体の粘度を調整するとしても混和性などに問題がある。なお、成分(B)の極限粘度[η]_Bは下記式より計算した値である。

$$[\eta]_B = ([\eta]T \times 100 - [\eta]A \times WA) / WB$$

【η】T：結晶性プロピレン系重合体全体の極限粘度

【η】A：成分(A)の極限粘度

WA：成分(A)の含量(重量%)

WB：成分(B)の含量(重量%)

【0014】成分(B)には上記の条件を満たすアインタクチックプロピレン系重合体が好ましく用いられる、中でもプロピレン単独重合体、プロピレンとエチレン、α-オレフィン等との結晶性共重合体、結晶性的プロピレン系重合体中に非晶性のエチレン・α-オレフィン共重合体が分散している重合体などが特に好ましい。特に好ましい成分(B)としてはプロピレンの単独重合体、プロピレンと10重量%以下のエチレンとのランダム共重合体、プロピレンと30重量%以下の炭素数4-12のα-オレフィンとのランダム共重合体、またはプロピレンと10重量%以下のエチレンと30重量%以下の炭素数4-12のα-オレフィンとの3元ランダム共重合体があげられる。プロピレン以外のモノマーの量がこの範囲を超えると、結晶性のほとんどが失われ、製品としての価値が失われる場合がある。さらに好ましいα-オレフィンとしては例えは1-ブテンがあげられる。

【0015】本発明の重合体全体の極限粘度は3 d₁/g未満でならなくてはならない。極限粘度が3 d₁/g以上であると、系全体の流動性に劣り加工上問題がある。好ましくは1 d₁/g以上3 d₁/g未満、さらに好ましくは1 d₁/g以上2 d₁/g未満である。

【0016】本発明の重合体は、Mw/Mnが10未満である必要がある。Mw/Mnが10以上であると、成

形品の外観に劣ったり、伸び特性が失われる場合がある。好ましくは4以上8未満である。

【0017】本発明のプロピレン系重合体は、立体規則性オレフィン重合触媒系を用いて得ることができる。好ましくは、例えば、Ti、Mg、ハロゲンを必須成分とする触媒系である。さらに好ましくは、成分(A)はモノマー重合時の重合速度が触媒1 g、1時間あたり2000 g以上の重合活性を与える触媒系および製造条件を探ることによって得られる。なお、ここでいう「触媒1 g」とは、Ti、Mg、ハロゲンを必須成分とする固体触媒の1 gを指す。

【0018】触媒系については、例えば、特開平07-216017公報にあげられるものを好適に用いることができる。具体的には(a) Si-O結合を有する有機ケイ素化合物(好ましいものは、一般式Si(O_{R₁})_m(R₂)...で表されるアルコキシシラン化合物である。同式でR₁およびR₂は炭素数が1~20の炭化水素基を表わす。またmは、1≤m≤4のものが好ましく、特にm=4のテトラアルコキシシラン化合物が好ましい。)およびエステル化合物(モノおよび多価のカルボン酸エステルが用いられ、メタクリル酸エステル、マレイン酸エステル等のオレフィンカルボン酸エステルおよびフタル酸エステルが好ましく、特にフタル酸のジエステルが好ましい。)の存在下、一般式Ti(O_{R₃})_nX_{4-n}。(式中、R₃は炭素数が1~20の炭化水素基、Xはハロゲン原子、aは0<a≤4の数字を表し、好ましくは2≤a≤4、特に好ましくはa=4である。)で表されるチタン化合物を有機マグネシウム化合物(特にグリニヤール化合物、ジアルキルマグネシウム化合物、ジアリールマグネシウム化合物が好ましく用いられる。)で還元して得られる固体生成物を、エステル化合物で処理したのち、エーテル化合物(ジアルキルエーテルが用いられ、特にジブチルエーテルとジイソアミルエーテルが好ましく用いられる)と四塩化チタンの混合物もしくはエーテル化合物と四塩化チタンとエステル化合物の混合物で処理することにより、得られる三価のチタン化合物含有固体触媒、(b)有機アルミニウム化合物(トリエチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、トリエチルアルミニウムとジエチルアルミニウムクロライドの混合物およびテトラエチルジアルモキサン等が好ましく用いられる)、(c)電子供与性化合物(t_{er}t-ブチル-n-ブロビルジメトキシシラン、t_{er}t-ブチルエチルジメトキシシラン、ジシクロベンチルジメトキシシラン等が好ましく用いられる)よりなる触媒系があげられる。

【0019】本発明のプロピレン系重合体の製造条件としては、例えば、(b)有機アルミニウム化合物中のA₁原子/(a)固体触媒中のTi原子のモル比を通常1~2000、好ましくは5~1500、(c)電子供与性化合物/(b)有機アルミニウム化合物中のA₁原子

のモル比を通常0.02~500、好ましくは0.05~50となるような条件が用いられる。

【0020】成分(A)の重合体の製造方法としてはヘキサン、ヘブタン、オクタン、デカン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、ベンゼン、トルエン、キレンなどの炭化水素に代表される不活性溶剤を用いる溶剤重合法、液状のモノマーを溶剤として用いる塊状重合法、気体のモノマー中で行う気相重合法を用いることができる。この中でも、塊状重合法、気相重合法が後処理も容易であるために好ましい。

【0021】成分(A)の重合温度は通常20~150°C、好ましくは35~95°Cの範囲が用いられる。この温度範囲での重合が生産性の面からは好ましく、所望する成分(A)、成分(B)の量比を得るのにも好ましい。

【0022】成分(A)の重合時の重合速度が触媒1g、1時間あたり2000g以上である触媒系ならびに製造方法を用いることにより、生産効率が高く、重合体中の触媒残さによる耐熱性の低下、着色などがないので触媒除去が不要となり好ましい。

【0023】成分(B)の製造は前述の通り、成分(A)を製造した後、同一の重合槽にて引き続いて重合する場合と、成分(A)の製造後、異なる重合槽で重合する場合が考えられるが、後者の場合の重合法に関しても溶剤重合法、塊状重合法、気相重合法、またはこれらの組み合わせからなる重合法を用いることができる。特に塊状重合法、気相重合法、またはこれらの組み合わせからなる重合法が重合活性が高く、後処理も容易であるため好ましい。

【0024】好ましくは成分(B)製造における重合速度は触媒1g、1時間あたり成分(A)製造におけるの重合速度の2倍以上であるように重合条件によって調節される。より好ましくは3倍以上である。このときの重合温度は成分(A)の重合温度と同一でもよいし、異なっていてもよいが、通常20~150°C、好ましくは35~95°Cの範囲が用いられる。成分(B)の重合速度が触媒1g、1時間あたり成分(A)の重合速度の2倍未満であると、生産効率に劣るのみならず、この重合体に要求される成分(A)、成分(B)の量比を達成することは困難となる。

【0025】本発明のプロピレン系重合体は、必要な場合に後処理として触媒の失活、脱溶剤、脱モノマー、乾燥、造粒などを行った後、製品として提供される。

【0026】本発明のプロピレン系重合体は、本発明の目的を損なわない範囲において、必要に応じて各種添加剤、例えば、1次、2次酸化防止剤、紫外線吸収剤、帯電防止剤、造核剤、顔料、充填剤等を含有してもよい。

【0027】本発明のプロピレン系重合体は、押出成形、射出成形、真空成形、発泡成形等幅広い用途に好適に用いることができる。中でも発泡成形に好適に用いら

れる。発泡成形には揮発性溶剤や無機ガスを用いた押出発泡、熱分解型発泡剤を用いた化学発泡等の方法を採用することができる。

【0028】本発明のプロピレン系重合体に、単段の重合で得られた極限粘度3d1/g未満の結晶性プロピレン系重合体成分(C)を混合した組成物も、本発明のプロピレン系重合体同様、押出成形、射出成形、真空成形、発泡成形等に好ましく用いることができる。単段の重合とは、单一の重合槽を用いた单一の操作からなる重合、またはこれと同等のプロピレン系重合体を得られる重合法を指す。この結晶性プロピレン系重合体成分(C)は、例えば本発明のプロピレン系重合体の重合に用いられる触媒と同様の触媒を用いて、单一の重合槽を用いた单一の操作からなる重合法によって得られる。混合後のプロピレン系重合体組成物は、極限粘度が3d1/g未満が好ましく、さらに好ましくは2未満である。また組成物のMw/Mnは10未満であることが好ましい、また、組成物中の成分(A)の組成物中に占める割合は0.05重量%以上20重量%未満であることが好ましく、さらに好ましくは0.3重量%以上20重量%未満である。

【0029】

【実施例】以下、本発明について、実施例を用いて説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

(1) 成分(A)および成分(B)の含有量
特記なき限り、重合時の物質収支から求めた。

(2) 重合体および組成物の極限粘度

ウベローデ型粘度計を用いて135°Cテトラリン中で測定を行った。なお、成分(B)の極限粘度は成分(A)および全体のプロピレン系重合体の極限粘度より明細書中に記載の計算式より求めた。

(3) コモノマー含量

高分子ハンドブック(1995年、紀伊国屋書店発行)の616ページ以降に記載されている方法により、赤外分光法で測定を行い、求めた。

(4) Mw/Mn値

G. P. C. (ゲルバー・ミエーションクロマトグラフィ)により、下記条件で測定した。

機種：150CV型(ミリポアウォーターズ社製)

カラム：Shodex M/S 80

測定温度：145°C

溶媒：オルトジクロロベンゼン

サンプル濃度：5mg/8mL

検量線は標準ポリスチレンを用いて作成した。この条件下測定された標準ポリスチレン(NBS706: Mw/Mn = 2.0)のMw/Mnは1.9~2.0であった。

(5) MFR

JIS K7210に準拠し、温度230°C、荷重2.16kgfで測定した。

(6) 熱プレス成形

熱プレス成形（230°Cで5分予熱後、230°C、50 kgf/cm²で5分成形、30°C、50kgf/cm²で5分冷却）で作成した

(7) 着色

熱プレス成形で作成されたシートの目視判定で評価した。

(8) 引張伸び

JIS K7113に準拠し、熱プレス成形シートから作成した、厚さ1mmの2号形試験片を用い、試験速度50mm/分で行い、引っ張り破断伸びを求めた。

(9) 溶融強度

熱垂れ下がり試験を行った。熱プレス成形で作成した1mm厚のプレスシートを85mm×85mmの大きさに切断し、70mm×70mmの角型の穴のあいた厚さ5mmの鉄板2枚の間に均等に固定した。このサンプルを、190°Cに設定されたオーブンの中に10分間保持し、取り出し後室温で放冷し、垂れ下がった先端からプレスシートまでの垂線の長さを求めた。

【0030】実施例1

(固体触媒の合成)攪拌機付きの200L SUS製反応容器を窒素で置換した後、ヘキサン80L、テトラブトキシチタン6.55モル、フタル酸ジイソブチル2.8モル、およびテトラエトキシシラン98.9モルを投入し均一溶液とした。次に濃度2.1モル/Lのブチルマグネシウムクロリドのジイソブチルエーテル溶液51Lを、反応容器内の温度を5°Cに保ちながら5時間かけて徐々に滴下した。滴下終了後室温でさらに1時間攪拌した後室温で固液分離し、トルエン70Lで3回洗浄を繰り返した。次いで、スラリー濃度が0.2Kg/Lになるようにトルエンを加えた後、フタル酸ジイソブチル47.6モルを加え、95°Cで30分間反応を行った。反応後固液分離し、トルエンで2回洗浄を行った。次いで、フタル酸ジイソブチル3.13モル、ブチルエーテル8.9モルおよび四塩化チタン274モルを加え、105°Cで3時間反応を行った。反応終了後同温度で固液分離した後、同温度でトルエン90Lで2回洗浄を行った。次いで、スラリー濃度を0.4Kg/Lに調整した後、ブチルエーテル8.9モルおよび四塩化チタン13.7モルを加え、105°Cで1時間反応を行った。反応終了後、同温度で固液分離し同温度でトルエン90Lで3回洗浄を行った後、さらにヘキサン70Lで3回洗浄した後減圧乾燥して固体触媒成分11.4Kgを得た。固体触媒成分はチタン原紙1.8重量%、マグネシウム原子20.1重量%、フタル酸エステル8.4重量%、エトキシ基0.3重量%、ブトキシ基0.2重量%を含有し、微粉のない良好な粒子性状を有していた。

(固体触媒成分の予備活性化)内容積3LのSUS製、攪拌機付きオートクレーブに十分に脱水、脱気処理したn-ヘキサン1.5L、トリエチルアルミニウム37.

5ミリモル、t-ブチル-n-プロピルジメトキシシラン3.75ミリモル、上記固体触媒成分15gを添加し、槽内温度を5~15°Cに保ちながらプロピレン15gを30分かけて連続的に供給して予備活性化を行った。

(成分(A)の重合)SUS製の内容積300Lの重合槽において、重合温度55°C、重合圧力27kg/cm²Gを保持するように液状プロピレンを57kg/hで供給しながら、トリエチルアルミニウム76.8ミリモル/h、t-ブチル-n-プロピルジメトキシシラン7.95ミリモル/hおよび予備活性化された固体触媒成分1.24g/hを連続的に供給し、水素の実質的非存在下でプロピレン重合を行い、2.55kg/hの重合体が得られた。この時の重合体生成量は触媒1g、1時間あたり4100gであり、その一部をサンプリングして分析した結果、極限粘度は7.5d1/gであった。得られた重合体は失活することなく第二槽目に連続的に移送した。

(成分(B)の重合)内容積の1m³の攪拌機付き流動床反応器において、重合温度80°C、重合圧力18kg/cm²G、気相部の水素濃度3v/o 1%を保持するようにプロピレンおよび水素を供給しながら、第一槽目より移送された触媒含有重合体でのプロピレン重合を連続的に継続することにより15.9kg/hの重合体が得られた。この重合体の極限粘度は2.3d1/gであった。

以上の結果から成分(B)の重合時の重合体生成量は触媒1g、1時間あたり22000gであり、第一槽目と第二槽目の重合重量比は16:84であり、成分(B)の極限粘度は1.3d1/gと求められた。またこの重合体のMw/Mnは4.8であった。

(重合体のペレット化)この重合体粉末100重量部に対して、ステアリン酸カルシウム0.1重量部、商品名イルガノックス1010(チバガイギー社製)0.05重量部、商品名スミライザーBHT(住友化学工業社製)0.2重量部を加えて混合し、230°Cで溶融混練し、MFRが5.1のペレットを得た。

【0031】実施例2

(固体触媒の合成)実施例1と同様に行った。

(固体触媒成分の予備活性化)実施例1と同様に行った
(成分(A)の重合)SUS製の内容積300Lの重合槽において、重合温度55°C、重合圧力25kg/cm²Gを保持するように液状プロピレンを57kg/hで供給し、気相部のエチレンモル分率が1.1%となるようにエチレンも供給した。トリエチルアルミニウム74.7ミリモル/h、t-ブチル-n-プロピルジメトキシシラン7.45ミリモル/hおよび予備活性化された固体触媒成分1.04g/hを連続的に供給し、水素の実質的非存在下でプロピレン-エチレン共重合を行

い、3.53kg/hの重合体が得られた。この時の重

合体生成量は触媒1 g、1時間あたり6800 gであり、その一部をサンプリングして分析した結果、極限粘度は7.4 d₁/gであり、エチレン含量は1.5重量%であった。得られた重合体は失活することなく第二槽目に連続的に移送した。

(成分(B)の重合) 内容積の1 m³の攪拌機付き流動床反応器において、重合温度85°C、重合圧力1.8 K g/cm²G、気相部の水素濃度4 v o 1%、エチレンモル濃度2.9%を保持するようにプロピレンおよび水素およびエチレンを供給しながら、第一槽目より移送された触媒含有重合体でのプロピレン-エチレン共重合を継続することにより23.6 kg/hの重合体が得られた。この重合体の極限粘度は2.3 d₁/gであり、エチレン含量は3.8重量%であった。以上の結果から成分(B)の重合時の重合体生成量は触媒1 g、1時間あたり39000 gであり、一槽目と第二槽目の重合重量比は15:8.5であり、成分(B)の極限粘度は1.4 d₁/gであり、成分(B)のエチレン含有量は4.2重量%と求められた。またこの重合体のM_w/M_nは5.7であった。

(重合体のペレット化) 実施例1と同様に行った。MFRは4.3であった。

[0032] 比較例1

(固体触媒の合成) 実施例1と同様に行った。

(触媒の予備混合) 窒素雰囲気下、n-ヘプタン40 mL、トリエチアルミニウム4.4ミリモル、t-ブチル-n-プロピルジメトキシラン0.44ミリモル、固体触媒4.9 mgをこの順序で混合した。

(成分(A)の重合) 3 LのSUS製オートクレーブを20°C以下に保ち、減圧下に予備混合された固体触媒成分を加えた。さらに水素を差圧で70 mmHgだけ導入した。さらに780 gのプロピレンを加圧で加え、攪拌しながら昇温し重合を開始した。重合温度は80°Cに保ち、その時の圧力は35.5 K g/cm²Gであった。30分の重合で109 gの重合体が得られ、その極限粘度は5.1 d₁/gであった。

(成分(B)の重合) 成分(A)の重合に引き続いて水素を差圧で4.5 K g/cm²Gだけ加え、温度を80°Cに保ち重合を継続した。この時の圧力は40 K g/cm²Gであった。30分の重合で全体で236 gの重合体が得られた。この重合体全体の極限粘度は2.7 d₁/gであった。この結果より、成分(B)の重合量は127 g、極限粘度は0.6 d₁/gと求められた。したがって成分(A)と成分(B)の重合重量比は46:54、成分(A)の重合時の重合体生成量は触媒1 g、1時間あたり44000 g、成分(B)重合時の重合体生成量は触媒1 g、1時間あたり52000 gと求められた。また、この重合体のM_w/M_nは5.9であった。

(重合体のペレット化) 実施例1と同様に行った。MFRは3.0であった。

[0033] 比較例2

(固体触媒の合成) 実施例1と同様に行った。

(触媒の予備混合) 窒素雰囲気下、n-ヘプタン40 mL、トリエチアルミニウム4.4ミリモル、t-ブチル-n-プロピルジメトキシラン0.44ミリモル、固体触媒4.5 mgをこの順序で混合した。

(成分(A)の重合) 3 LのSUS製オートクレーブを20°C以下に保ち、減圧下に予備混合された固体触媒成分を加えた。さらに水素を差圧で500 mmHgだけ導入した。さらに780 gのプロピレンを加圧で加え、攪拌しながら昇温し重合を開始した。重合温度は80°Cに保ち、その時の圧力は36 K g/cm²Gであった。10分の重合で81 gの重合体が得られ、その極限粘度は3.3 d₁/gであった。

(成分(B)の重合) 成分(A)の重合に引き続いて水素を差圧で3.0 K g/cm²Gだけ加え、温度を80°Cに保ち重合を継続した。この時の圧力は39 K g/cm²Gであった。50分の重合で全体で255 gの重合体が得られた。全体の極限粘度は1.9 d₁/gであった。この結果より、成分(B)の重合量は174 g、極限粘度は1.2 d₁/gと求められた。したがって成分(A)と成分(B)の重合重量比は32:68、成分(A)の重合時の重合体生成量は触媒1 g、1時間あたり108000 g、成分(B)重合時の重合体生成量は触媒1 g、1時間あたり46000 gと求められた。

(追加成分の重合) 比較例1の成分(B)の重合に準じ、極限粘度が0.9 d₁/gとなるように水素濃度を調節し、重合体を得た。

(重合体のペレット化) 成分(A)および成分(B)からなる重合体30重量%、追加成分70重量%を混合し、実施例1と同様に行った。このペレットの極限粘度は1.8 d₁/g、MFRは5.8であり、M_w/M_nは3.7であった。

[0034] 比較例3

(固体触媒の合成) 特開昭54-118486公報の実施例1に準じて行った。

(触媒の予備混合) 窒素雰囲気下、n-ヘプタン40 mL、メタクリル酸メチル0.17マイクロモル、ジエチルアルミニウムモノクロライド11ミリモル、固体触媒50 mgをこの順序で接触混合した。

(成分(A)の重合) 3 LのSUS製オートクレーブを20°C以下に保ち、減圧下に予備混合された固体触媒成分を加えた。さらに水素を差圧で500 mmHgだけ導入した。さらに780 gのプロピレンを加圧で加え、攪拌しながら昇温し重合を開始した。重合温度を65°Cに保ち、その時の圧力は26.0 K g/cm²Gであった。30分の重合で27 gの重合体が得られ、その極限粘度は7.5 d₁/gであった。

(成分(B)の重合) 成分(A)の重合に引き続いて水素を差圧で5.0 K g/cm²Gだけ加え、温度を65

℃に保ち重合を継続した。この時の圧力は $31\text{ kg/cm}^2\text{G}$ であった。30分の重合で全体で157gの重合体が得られた。全体の極限粘度は 2.4 dl/g であった。この結果より、成分(B)の重合量は130g、極限粘度は 1.4 dl/g と求められた。したがって成分(A)と成分(B)の重合重量比は17:83、成分(A)の重合時の重合体生成量は触媒1g、1時間あたり1080g、成分(B)重合時の重合体生成量は触媒1g、1時間あたり5200gと求められた。またこの重合体のMw/Mnは11.9であった。

(重合体のペレット化) 実施例1と同様に行った。MFRは5.0であった。

【0035】比較例4

(固体触媒の合成) 比較例3と同様に行った
(有機アルミニウム化合物の調製) 0.2モルのトリエチルアルミニウムと0.6モルのジエチルアルミニウムクロライドおよび0.24モルのエタノールを60℃で15分間接触させた。

(プロピレン系重合体の重合) SUS製の内容積300Lの重合槽に、30℃に保ちながら、n-ヘキサン100L中に固体触媒25.4g、上記の有機アルミニウム化合物0.8モル(アルミニウム原子換算)、p-トルイル酸メチル0.08モルを加え、さらにプロピレン15kgを加えた。攪拌下昇温し、重合温度65℃、重合圧力 $10\text{ kg/cm}^2\text{G}$ 、気相部水素濃度24vol%を保持するようにプロピレン、水素を供給し、6.2時間重合を行った。重合終了後、一部をサンプリングして分析した結果、極限粘度は 2.1 dl/g であった。また、Mw/Mnは6.4であった。

(重合体のペレット化) 実施例1と同様に行った。MFRは4.9であった。

【0036】比較例5

(固体触媒の合成) 実施例1と同様に行った
(重合) 比較例1の成分(B)の重合に準じ、極限粘度が 1.7 dl/g となるように水素濃度を調節し、重合体を得た。

(重合体のペレット化) 実施例1と同様に行った。MFR

Rは6.2であった。また、重合体のMw/Mnは3.4であった。

【0037】実施例3

(固体触媒の合成) 実施例1と同様に行った

(重合) 実施例1と同様に行った

(追加成分の重合) 比較例1の成分(B)の重合に準じ、極限粘度が 1.6 dl/g となるように水素濃度を調節し、重合体を得た。

(重合体のペレット化) 成分(A)および成分(B)からなる重合体50重量%、追加成分50重量%を混合し、実施例1と同様に行った。このペレットの極限粘度は 1.8 dl/g 、MFRは6.4であり、Mw/Mnは5.7であった。

【0038】(重合体、組成物の構造およびシート特性) 実施例及び比較例の重合結果及び得られたプロピレン系重合体および組成物の物性を表1および2にまとめた。実施例1、2および3の重合体または組成物が溶融強度、伸び特性、および流動性において優れているのに対し、比較例1、3、および4は伸び特性に劣り、比較例2および5は溶融強度、比較例3はサンプルの外観に劣ることがわかる。

【0039】(発泡成形) プロピレン系重合体または組成物100重量部に、発泡剤・発泡助剤として特開平9-235403公報に示された複合発泡剤の結晶性ポリエチレン2.3倍希釈物10重量部を十分混合した後、 $1\text{ mm}\phi$ ストランドダイを取り付けた $30\text{ mm}\phi$ 単軸押出機または $20\text{ mm}\phi$ 単軸押出機にて、押出発泡を行った。押出条件はシリンダー温度: $150\text{ }^\circ\text{C}$ ~ $190\text{ }^\circ\text{C}$ 、ダイス温度: $160\text{ }^\circ\text{C}$ ~ $190\text{ }^\circ\text{C}$ の範囲で適当な条件を用いた。得られた発泡ストランドの密度測定により発泡倍率を求め、また目視により外観を判定した。結果を表3にまとめた。実施例2および3のサンプルは良好な発泡性を示したが、比較例5のサンプルは発泡倍率が上がりず、外観も悪かった。

【0040】

【表1】

			実施例1	実施例2	実施例3
	触媒		Ti-Al型	Ti-Mg型	Ti-Mg型
第1段階の重合	極限粘度	d l / g	7.5	7.4	7.5
	重量分率	%	16	15	8
	エチレン	重量%	0	1.5	0
	重合活性	g PP / g 触媒・h	4100	6800	4100
第2段階の重合	極限粘度	d l / g	1.3	1.4	1.3
	重量分率	%	84	85	42
	エチレン	重量%	0	4.2	0
	重合活性	g PP / g 触媒・h	22000	39000	22000
混練時追加の重合体	極限粘度	d l / g	なし	なし	1.6
	重量分率	%			50
	エチレン	重量%			0
最終の重合体または組成物	極限粘度	d l / g	2.3	2.3	1.8
	エチレン	重量%	0	3.8	0
	Mw/Mn		4.8	5.7	5.7
	MFR	g / 10 min	5.1	4.3	6.4
物性	着色	目視判定	なし	なし	なし
	引張伸び	%	666	896	632
	溶融強度	垂れ下がり (mm)	24	26	88
評価			良好	良好	良好

【0041】

【表2】

	比較例1 Ti-Mg型	比較例2 Ti-Mg型	比較例3 TiCl ₃ 型	比較例4 TiCl ₃ 型	比較例5 Ti-Mg型
第1段階の重合	極限粘度 5.1	3.3	7.5	2.1	1.7
	重量分率 46	10	17	100	100
	エチレン 0	0	0	0	0
	重合活性 44000	108000	1080		-
第2段階の重合	極限粘度 0.6	1.2	1.4		
	重量分率 54	20	83		
	エチレン 0	0	0		
	重合活性 52000	46000	5200		
混練時追加の重合体	極限粘度 0.9				
	重量分率 70				
	エチレン 0				
	なし		なし	なし	なし
最終の重合体または組成物	極限粘度 2.7	1.8	2.4	2.1	1.7
	エチレン 0	0	0	0	0
	M _w /M _n 5.9	3.7	11.9	6.4	3.4
	MFR 3.0	5.8	5.0	4.9	6.2
物性	着色 なし	なし	あり	なし	なし
	引張伸び 20	641	17	17	230
	溶融強度 17	>170	38	22	>170
	評価 不可	不可	不可	不可	不可

【0042】

〔表3〕

	実施例2	実施例3	比較例5
発泡倍率	約5.5倍	約4.5倍	約1.2倍
外観	良好	良好	不良
評価	良好	良好	不良

30* 【0043】

【発明の効果】本発明により溶融強度、伸び特性および流動性のバランスが優れたプロピレン系重合体およびその製造方法が提供される。このプロピレン系重合体は、特に発泡成形体として有用に使用される。

*

フロントページの続き

(51)Int.Cl.^b
C08L 23:10

識別記号

F1